

# **Erfahrungen in der Vorbereitung zur Kleinserien-Fertigung und Qualitätssicherung von Reibringen aus C/C-SiC**

Martin Frieß, Cedric Martin, Raouf Jemmali, Severin Hofmann, Thomas Ullmann, Dietmar Koch

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR), Institut für Bauweisen- und Konstruktionsforschung, Pfaffenwaldring 38-40, D-70569 Stuttgart

## **1 Einleitung und Zielsetzung**

Ursprünglich wurden faserkeramische Verbundwerkstoffe (C/C-SiC) für Hitzeschutzsysteme von Raumfahrzeugen entwickelt, bei denen hohe massenspezifische Steifigkeiten und Temperaturstandfestigkeiten erforderlich sind. Aufgrund ihrer Hitze- und Erosionsbeständigkeit in Kombination mit erhöhter Schadenstoleranz fanden sie auch schnell Einsatz in Friktionsanwendungen, wie z.B. Pkw-Bremsscheiben sowie Reibbelägen im Maschinenbau und bei Hochgeschwindigkeitsaufzügen. Zudem sind diese Werkstoffe für Kurzzeitanwendungen im Heißgasbereich (z.B.: Raketenmotor) von zunehmenden Interesse [1-4].

Hergestellt werden diese Werkstoffe im Flüssigsilicivverfahren (LSI-Prozess), der sich durch einen zeit- und kostenattraktiven dreistufigen Prozess auszeichnet und vom DLR Stuttgart entwickelt wurde. Dabei werden relativ dichte (offene Porosität < 2 %) ohne Nachverdichtungsschritte erreicht. Zunächst wird über gängige Methoden ein faserverstärktes Kunststoffbauteil erzeugt, das dann via Pyrolyse in einen porösen C/C-Vorkörper überführt wird. Schließlich erfolgt im dritten Schritt die Schmelzinfiltration des Vorkörpers mit flüssigem Silicium und Reaktion zum „dichten“ C/C-SiC-Bauteil [5-7].

In diesem Beitrag wird über die Erfahrungen zur Herstellung und prozessbegleitende Qualitätssicherung von Reibringen in der Vorbereitung einer Kleinserie berichtet. Die Herstellung erfolgte zunächst an Plattenmaterial bis zum C/C-Zustand. Die Reibringe wurden durch mechanische Bearbeitung aus C/C-SiC-Rohlingen herausgearbeitet, die durch Silicierung von via Wasserstrahlschneiden erzeugten C/C-Rohlingen hergestellt wurden.

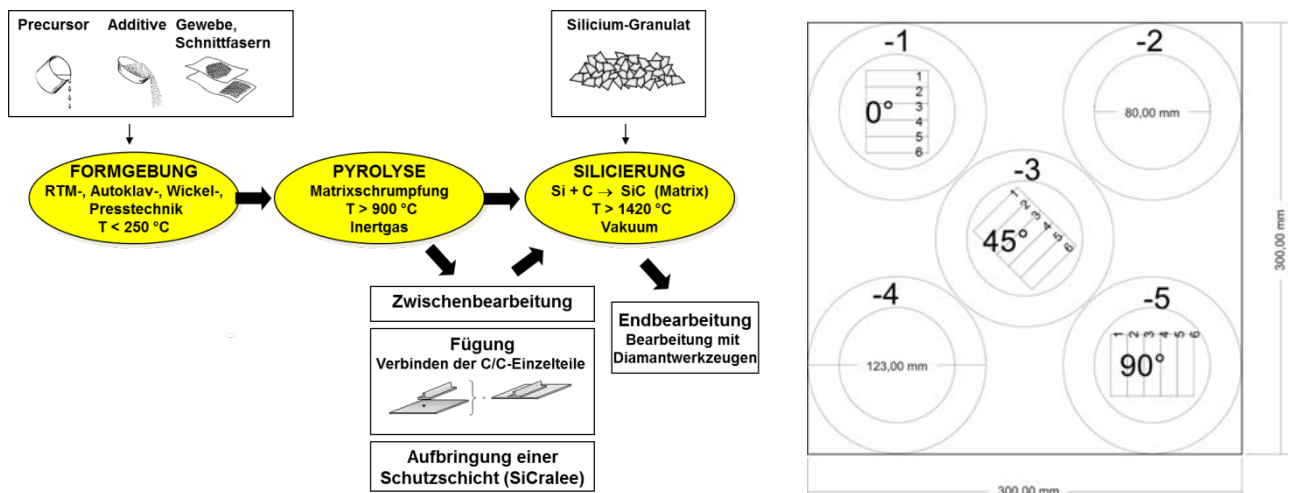
Zur Werkstoff- und Bauteilcharakterisierung in den unterschiedlichen Werkstoffstadien kamen verschiedene Methoden, wie die Ermittlung der Porosität und Dichte nach Archimedes sowie der Bauteilgeometrie und Biegefestigkeit als auch zerstörungsfreie Prüfmethoden mittels luftgekoppelter Ultraschallverfahren und Computertomographie (CT) zum Einsatz. Dabei konnten verschiedene Ergebnisse in den einzelnen Werkstoffstadien aufgezeigt werden. Darüber hinaus können erste Aussagen über potenzielle Ausschusskriterien in einer möglichen Serienproduktion gemacht werden.

## **2 Experimentelles**

Die Herstellung für C/C-SiC Verbundwerkstoffe via LSI-Prozess in der Vorbereitung zur Kleinserienfertigung ist in Abb.1(li.) schematisch skizziert. Das Autoklav-Verfahren wurde

aus Festigkeits- und Rentabilitätsgründen ausgewählt. Als Rohstoff wurde ein nach DLR-Vorgaben hergestelltes, mit Phenolharz vorimprägniertes handelsübliches C-Gewebe (HTA, Fa. Tenax) auf der Basis von PAN (HTA-Prepregs) eingesetzt, das in Körperbindung (2/2, 240 g/m<sup>2</sup>) vorlag. Zur Verbundwerkstoffherstellung wurden die auf 333 x 333 mm zugeschnittenen 33 HTA-Prepreg-Lagen nach einem vorgegebenen Lagenaufbau aufeinander drapiert, wobei aus Steifigkeits- und Symmetriegründen der richtungsabhängigen Eigenschaften, wie z.B. der Reibwert, 0°/+45°/90°/-45°-Lagen abwechselnd aufeinander gestapelt wurden, sodass ein quasiisotroper Lagenaufbau mit einem Faservolumengehalt von 54 – 60 Vol-% realisiert werden konnte. Bis dato lagen noch wenige Erfahrungen in der Herstellung von C/C-SiC-Platten mit quasiisotropem Lagenaufbau vor.

Für die Prozessoptimierung der CFK-Herstellung via Autoklav-Verfahren wurden die Prozessparameter an einzelnen Platten entwickelt. Dazu wurden Temperatur und Druck sowie Setzweg und Faservolumengehalt bestimmt und untereinander verglichen. Anschließend wurden die Platten randseitig beschnitten und bei 240 °C an Luft über einen Zeitraum von 23 h getempert.



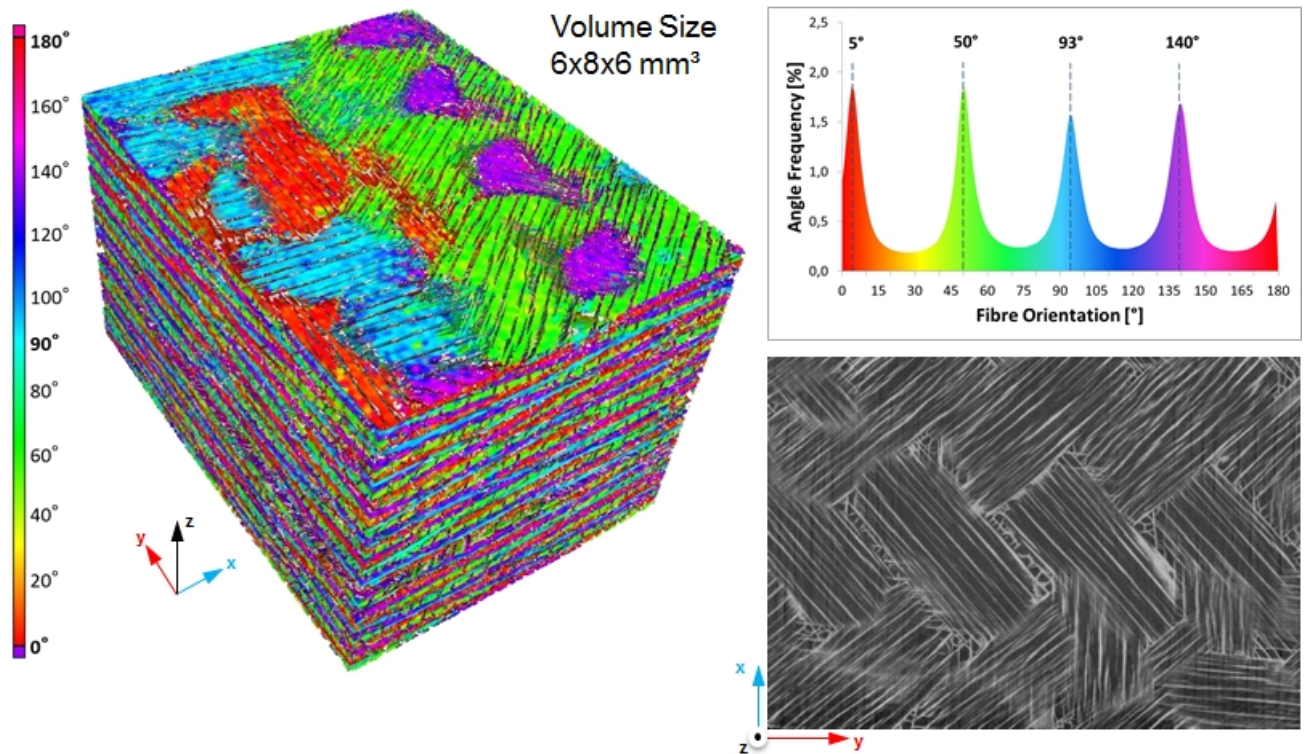
**Abb.1:** Herstellungsschema für C/C-SiC Verbundwerkstoffe nach dem LSI-Verfahren (li.) sowie Schnittplan für Reibringe und Biegeproben im C/C-Zustand (re.).

Die so hergestellten, 7,5 - 8 mm dicken CFK-Platten wurden zunächst in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bis 900 °C und anschließend bei ca. 1 mbar bis 1650 °C zum C/C-Werkstoff pyrolysiert. Danach erfolgte der Zuschnitt der mit Übermaß tolerierten Bauteilrohlinge sowie der zylindrischen Rohlinge für die Kurzbiegeproben via Wasserstrahlschneiden. Nach dem Trocknen der Bauteile bei 110 °C wurden die für den nächsten Prozessschritt (Silicierung) erforderlichen Parameter (offene Porosität und Dichte via Archimedes-Verfahren, Immersion in Wasser nach DIN EN 993-1) ermittelt. Im nächsten Schritt wurden die C/C-Rohlinge (Bauteile für Reibringe und Kurzbiegeproben) im Vakuum bei einer Maximaltemperatur von 1650 °C mit flüssigem Silicium infiltriert und zu C/C-SiC-Bauteilen konvertiert.

Anschließend erfolgte die mechanische Endbearbeitung der Bauteilgeometrie innerhalb enger Toleranzen. Zur Ermittlung der mechanischen Eigenschaften, wie Biegefestigkeit, wurden die Kurzbiegeproben (40 x 10 x 6 mm<sup>3</sup>), jeweils 6 Proben, gemäß Zeichnung mit Diamantwerkzeugen aus den C/C-SiC-Rohlingen herausgearbeitet (Abb.1(re.)), oberflächlich geschliffen und, wie in Tab.1 beschrieben, getestet.

Nach dem Reinigen der Bauteile in deionisiertem Wasser mittels Ultraschallbad wurde die offene Porosität und Dichte via Archimedes nach DIN EN 993-1 ermittelt.

Anschließend wurden die Bauteile mittels Computertomographie (8 Stück in einer Messung) auf mögliche Bauteilfehler und korrekten Lagenaufbau (Abb.2) untersucht. Des Weiteren wurden die korrespondierenden CFK- und C/C-Platten mittels luftgekoppeltem Ultraschallverfahren (Luft-US) analysiert.



**Abb.2:** Lokale Faserorientierungsanalyse (3D) im C/C-SiC-Zustand der Platte PH2090.

**Tab.1:** Ermittlung der mechanischen Eigenschaften nach EN-V-Norm in 0°-, ±45°- und 90°-Richtung.

Versuch	EN-V-Norm	Probengeometrie [mm]	Auflagerabstand [mm]	Orientierung	Eigenschaft
Kurzbiege-	658-5	40x10x6 6 in jeder Richtung	30 (l/d=5)	0°, ± 45°, 90°	Biegefestigkeit

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Überblick über Herstellung und Charakterisierung der Platten und Reibringe

Bei der Entwicklung der CFK-Herstellung wurde der Einfluss des Harzgehalts des Prepregs als kritischer Faktor identifiziert, der umfangreiche Prozessparameteranpassungen erfordert. Ein zu hoher Harzgehalt führt zu geringeren Faservolumengehalten und erschwert die Einhaltung des geforderten Faservolumengehalts (54 – 60 Vol-%), ein zu geringer Harzgehalt bedingt ein poröses Laminat, das eine erhöhte Si-Aufnahme während der Silicierung sowie verringerter Festigkeitswerte zur Folge hat. Daher sollte ein bevorzugter Harzgehalt zwischen 38 und 42 % liegen. Der Pyrolyseprozess gestaltete sich auf-

grund seiner konservativen Auslegung als unkritisch. Die gemessenen offenen Porositäten und Dichten wiesen keine Besonderheiten auf.

Delaminationsneigungen während des Wasserstrahlschneidens der Rohlinge aus den C/C-Platten traten nicht auf, sofern der Anschluss der Innenringe mit mind. 5 mm Abstand zum Innendurchmesser initiiert wurde. Des Weiteren konnten nach dem Silicierprozess keine weiteren Delaminationsneigungen detektiert werden, die zu einem Ausschusskriterium führten.

In Tab.2 sind die gemessenen Eigenschaften der C/C-SiC-Verbundwerkstoffe aufgelistet und werden den Eigenschaften der Bauteile aus der Platte PH2081 gegenübergestellt. Eine deutlich verminderte Si-Aufnahme führt trotz vergleichbarer offener Porosität und Dichte im silicierten Zustand zu deutlich unterschiedlichen Festigkeitswerten, insbesondere bei den 45°-Werten, die in der Mitte der Platte ermittelt wurden (Abb.1(re.)).

**Tab.2:** Eigenschaften der C/C-SiC-Verbundwerkstoffe in der Herstellungsphase (\*ohne Bauteile mit stark abweichenden Eigenschaften aus PH2081).

Eigenschaft	Si-Aufnahme [%]	Offene Porosität [%]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Kurzbiegefestigkeit an Platten		
				0°	45°	90°
				[MPa]		
Mittelwert	37,3	1,02	1,904	176,5	163,6	176,9
Standardabweichung	2,5	0,39	0,021	10,7	20,6	12,6
Probenanzahl	14	57	57	5	5	5
PH2081	33,3	0,85	1,912	174,4	194,7	174,1
Mittelwert*	38,6	0,74	1,913	177,0	155,8	177,6
Standardabweichung*	2,0	0,16	0,0085	12,3	12,7	14,4
Probenanzahl*	4	4	4	4	4	4

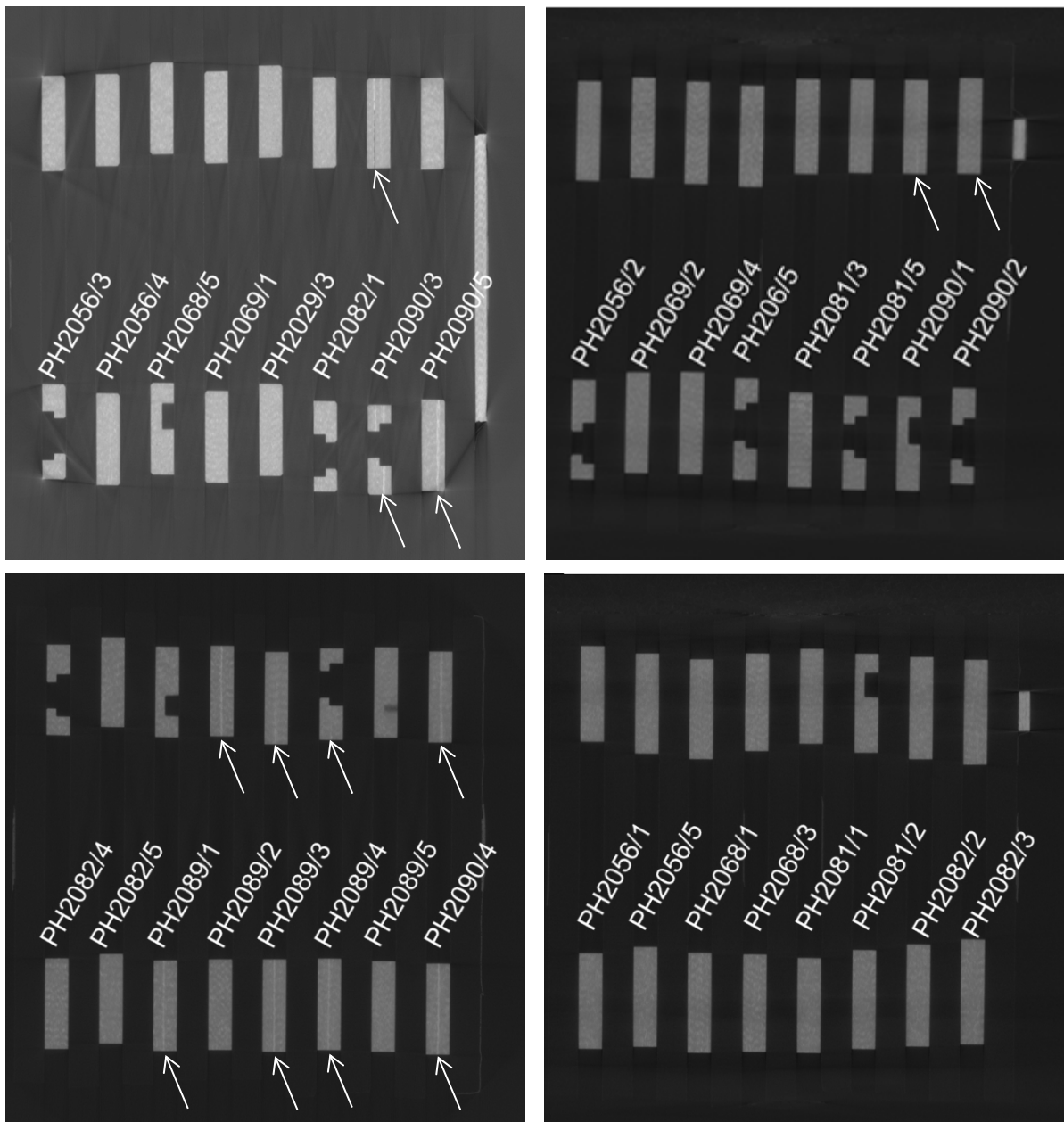
Die kundenspezifisch entwickelte, mechanische Bearbeitung von C/C-SiC-Rohlingen sowie Kurzbiegeproben mittels Diamantwerkzeugen erwies sich aufgrund langjähriger Erfahrung von DLR-Mitarbeitern als sehr robust. Aufgrund der porositätsbedingten, geringeren Si-Aufnahme von PH2081 (33% anstatt 38%) konnten die Proben leichter bearbeitet werden (Tab.2).

Es wurden sehr wenige C/C-SiC-Bauteile außerhalb der gewünschten Toleranzen gemessen. Die festgelegten Toleranzen bzgl. Porosität und Dichte wurden eingehalten.

### 3.2 Verbundwerkstoffcharakterisierung im C/C-SiC-Zustand via NDT (CT)

Zur zerstörungsfreien Charakterisierung der Reibringe wurden CT-Untersuchungen (Abb.2) durchgeführt. In Abb.3 sind CT-Schnitte von Reibringen senkrecht zu den Lagen (Längsschnitte) aus verschiedenen Chargen dargestellt. Während in den Schnitten parallel zu den Lagen keine signifikanten Auffälligkeiten beobachtet wurden, sind Unregelmäßigkeiten in Längsschnitten erkennbar. Deutlich sichtbar sind Si-reiche Horizonte (siehe Pfeile), die durch Füllung von Delaminationen mit freiem Silicium während der Si-Infiltration entstanden sind (Abb.3). Auch im Reibring PH2081/5 ist dies zu erkennen.

Somit konnten eindeutige Ausschusskriterien für die weitere Verwendung festgelegt werden. Reibringe mit Si-Horizont wurden verworfen.



**Abb.3:** CT-Längsschnitte für Reibringe im C/C-Zustand (dunkelgrau: C/C-SiC, hellgrau: Si, re.: Standard).

### 3.3 Physikalische und mechanische Charakterisierung

Da bei den Platten PH2081, PH2082, PH2089 und PH2090 auffallend viele Delaminationen auftraten, wurden diese näher untersucht. Dazu wurden Faservolumengehalt, Dichte und offene Porosität (CFK, C/C), Dickenschumpf während der Pyrolyse sowie Si-Aufnahme während der Si-Infiltration ermittelt (Abb.5 und Tab.2+3). Des Weiteren wurden die Kurzbiegefestigkeiten in 0°, 45°- und 90°-Richtung gemessen (Tab.2+3).

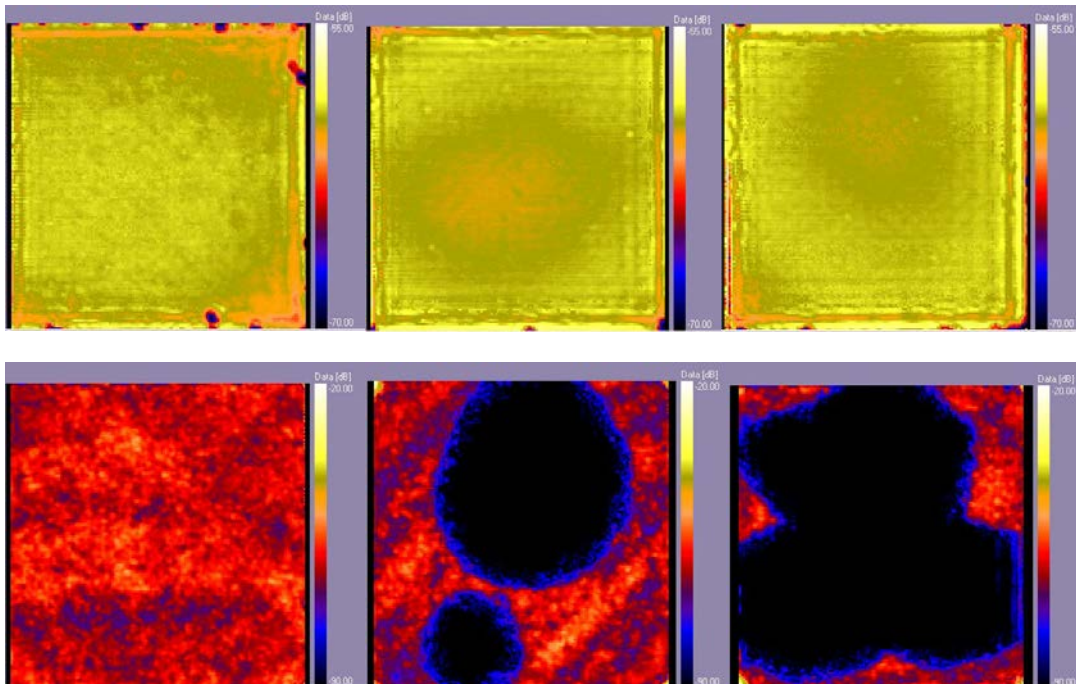
Alle vier Platten wiesen eine FVG an der oberen Grenze (CFK: 60%) sowie einen hohen Wert im C/C-Zustand auf. Dennoch sind die Schrumpfungswerte sowie die gemessene Dichte und offene Porosität im CFK- sowie im C/C-Zustand vergleichbar. Unterschiede wurden an KB-Festigkeitswerten ermittelt (Tab.2+3). PH2081 zeigt relativ hohe Werte und weist in der Plattenmitte den höchsten Wert auf, was vermutlich auf geringere Faserschä-



digung durch niedrige Si-Aufnahme zurückzuführen ist. Die anderen Platten (insbesondere PH2089 und PH2090) besitzen aufgrund der detektierten Delaminationen in der Plattenmitte niedrigere Werte. Dennoch belegen die Messwerte im Rahmen der Messgenauigkeit (angeschliffene Lagen) die Erwartungen an einen quasiisotropen Aufbau der Platten.

**Tab.3:** Ermittlung der KB-Festigkeit nach DIN EN-V-Norm 658-5 in 0°-, ±45°- und 90°-Richtung (FVG: Faservolumengehalt, KBF: Kurzbiegefestigkeit, STAB: Standardabweichung, n.b.: nicht bestimmt).

Probe	FVG CFK [Vol.-]	Schrumpf CFK→C/C [%]	FVG C/C [%]	Porosität C/C-SiC [%]	Dichte C/C-SiC [g/cm³]	Orientie- rung [°]	KBF C/C-SiC [MPa]	STAB C/C-SiC [MPa]
PH2081-1	58,1	-10,0	64,6	0,83	1,913	0	174,4	5,6
PH2081-3	-	n.b.	-	0,85	1,916	±45	194,7	5,0
PH2081-5	58,9	-9,04	64,8	0,84	1,899	90	174,1	7,3
PH2082-1	58,1	-9,04	63,9	0,81	1,905	0	192,6	3,3
PH2082-3	-	n.b.	-	0,89	1,906	±45	174,8	4,7
PH2082-5	56,7	-11,8	64,3	0,87	1,893	90	195,4	4,7
PH2089-1	58,0	-9,29	63,9	0,75	1,902	0	166,0	5,8
PH2089-3	-	n.b.	-	0,95	1,927	±45	150,6	5,4
PH2089-5	58,0	-9,00	63,7	0,78	1,918	90	179,8	3,9
PH2090-1	58,9	-9,27	64,9	0,76	1,899	0	181,1	1,8
PH2090-3	-	n.b.	-	0,92	1,909	±45	148,6	6,0
PH2090-5	58,9	-8,82	64,6	0,78	1,928	90	174,4	5,6
Mittelwert	58,2	-9,53	64,3	0,84	1,910		175,5	
STAB	0,74	0,98	0,46	0,06	0,011		15,2	

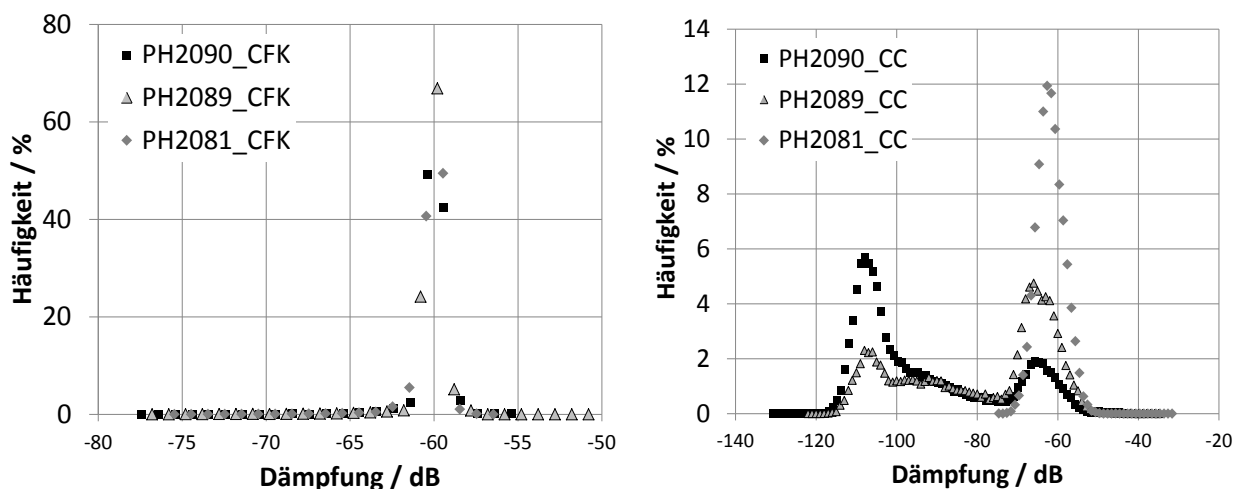


**Abb.4:** Luftgekoppelte US-Aufnahmen an den Platten PH2081, PH2089 und PH2090 (v.l.n.r.): CFK (oben) sowie C/C (unten). Deutlich zu erkennen sind die schwarzen delaminierten Bereiche bei PH2089 und PH2090 im C/C-Zustand.

### 3.4 Charakterisierung im CFK- und C/C-Zustand via luftgekoppelter-US-Prüfung

Um die Ursache der Delaminationen näher zu untersuchen, wurde luftgekoppelte Ultraschallprüfung im CFK- und C/C-Zustand an den Platten PH2081, PH2089 und PH2090 durchgeführt. Während im CFK-Zustand bei der Dämpfung der Ultraschallsignale keine signifikanten Schwankungen festgestellt werden konnten, so zeigten sich im C/C-Zustand teilweise extreme Unterschiede in der Farbverteilung der Bilder. Die schwarzen Bereiche bei PH2089 und PH2090 (Abb.4) zeigen an, dass das Ultraschallsignal in diesen Bereichen des Materials fast vollständig blockiert wird. Dies deutet auf Delaminationen hin, die einen Durchgang der akustischen Signale unterbinden. Dementsprechend ist in den Histogrammen, die die Häufigkeit der Farbwerte bzw. gemessenen Dämpfungswerte anzeigen, für diese beiden Proben ein Maximum bei ca. -110 dB (Abb.5, re.) sichtbar. PH2081 weist nur ein einzelnes Maximum zwischen -50 und -75 dB bis -70 dB auf. Weitergehende Untersuchungen sind in Vorbereitung.

Eine mögliche Ursache könnte in der zu schwach dimensionierten Druckplatte (15 mm) liegen, die eine signifikante Durchbiegung aufwies, sowie in den „punktförmigen“ Stützpunkten der Druckplatte im Autoklav-Gesenk. Dies könnte infolge der Kräfte durch die Druckbeaufschlagung (8 bar) zu einer geringeren Wandstärke und damit einem deutlich zu hohen FVG sowie einer erhöhten Delaminationsneigung in der Plattenmitte führen. Bei den zuletzt eingestellten, relativ hohen FVG ist dies als sehr wahrscheinlich einzustufen, daher wurde als Konsequenz in der weiteren Plattenentwicklung die Wandstärke der Druckplatte auf 30 mm erhöht.



**Abb.5:** Histogramme von luftgekoppelten-US-Aufnahmen an den Platten PH2081, PH2089 und PH2090: CFK (li.) sowie C/C (re.). Deutlich zu erkennen ist das zweite Maximum bei ca. -110 dB (re.), was auf delaminierte Bereiche bei PH2089 und PH2090 im C/C-Zustand zurückgeführt werden kann.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Tribologisch hochbeanspruchte Bauteile, die am DLR in Stuttgart via LSI-Prozess entwickelt wurden, konnten – unabhängig von der Bauteilgeometrie - durch eine relativ einfache Möglichkeit zur Herstellung von langfaserverstärkten keramischen Verbundwerkstoffen

(C/C-SiC) in einem für die Kleinserie tauglichen Prozess auf der Basis des Autoklav-Verfahrens entwickelt werden, um sie dann erfolgreich zum Kunden transferieren zu können. Des Weiteren konnten mittels CT- (C/C-SiC) sowie Luft-US-Untersuchungen (C/C) nachvollziehbare Kriterien zur Beurteilung des Ausschusses erarbeitet werden.

Der Prozess erwies sich als sehr robust, und aufgetretene Fehler konnten rasch behoben werden. Die Schwankungen in der Festigkeit waren messbar und in ihrer Ursache nachvollziehbar, jedoch hielt sich der messbare Einfluss auf die offene Porosität und Dichte in engen Grenzen. In CT-Untersuchungen konnten außer den deutlich sichtbaren, delaminationsbedingten, Si-Horizonten keine kritischen Fehler erkannt werden.

Zukünftige High-Performance-Reibereinheiten sind ohne Komponenten auf der Basis von CMC (C/C-SiC) schwer zu realisieren. Des Weiteren ist die Integration alternativer Techniken (Tape-Fibre-Placement, Wickel- und Flechttechnik) im LSI-Prozess erstrebenswert.

## 5 Danksagung

Für die tatkräftige Unterstützung bei diesem Projekt möchte ich mich bedanken bei: Markus Keck, Daniel Cepli, Stefan Frick, Felix Vogel, Matthias Scheiffele und Ingo Fischer.

## 6 Literatur

- [1] W. Krenkel, H. Hald: "Liquid Infiltrated C/SiC – An Alternative Material For Hot Space Structures", ESA/ESTEC Conference on Space Structures and Mechanical Testing, Noordwijk, The Netherlands, October 19-21, **1988**
- [2] W. Krenkel: „Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus keramischen Verbundwerkstoffen“, *Dissertation Uni Stuttgart* **2000**.
- [3] W. Krenkel, J. Hausherr, M. Frieß, T. Reimer: "Design, Manufacture and Quality Assurance of C/C-SiC Composites for Aeronautics and Space Transportation Systems", 28th International Cocoa Beach Conference and Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Cocoa Beach, Florida, USA, 25-30.01.2004, The American Ceramic Society, (**2004**)
- [4] M. Frieß, C. Zuber, B. Heidenreich, H. Ciezki, A. Feinauer, J. van Kampen: „Keramische Verbundwerkstoffe für Flugkörper“ In: DGLR-Jahrestagung 2005, Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt, DGLR-Jahrestagung **2005**, Friedrichshafen, 2005-09-26 - 29
- [5] M. Frieß, R. Renz, W. Krenkel: "Graded Ceramic Matrix Composites by LSI-Processing", *Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Congress and 3<sup>rd</sup> Forum on New Materials*, CIMTEC, Florence, Italy, July 14-18, **2002**
- [6] R. Brandt, M. Frieß, G. Neuer: "Thermal conductivity, specific heat capacity, and emissivity of ceramic matrix composites at high temperatures", **2003**, *High Temp. High Press.* 35, 169-177
- [7] M. Frieß, W. Krenkel, R. Kochendörfer, R. Brand, G. Neuer, H.P. Maier: „Ceramic matrix composites – the key materials for re-entry from space to earth“, in "Basic research and technologies for two-stage-to-orbit vehicles", Ed.: D. Jacob, G. Sachs, S. Wagner, Wiley-VCH / Weinheim, **2005**, ISBN 3-527-27735-8